

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 03-087816

(43)Date of publication of application : 12.04.1991

(51)Int.Cl.

G02F 1/15  
G02F 1/15

(21)Application number : 01-223275

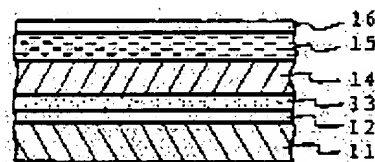
(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 31.08.1989

(72)Inventor : FUJIWARA RYOJI  
KAWATE SHINICHI  
KISHI ETSURO**(54) OPTICAL MODULATING ELEMENT****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide the fully solid-state ND element having high reliability by using an oxide mixture having specific low impedance for a 2nd electrochromic layer.

**CONSTITUTION:** A 1st electrochromic layer 13 consists of an indium oxide or hydroxide. The 2nd electrochromic layer 15 as against this is formed by using the oxide mixture of the low impedance which is formed by doping a tungsten oxide or molybdenum oxide in the indium oxide and causes a reducing electrochemical reaction. The impedance over the entire part of the element is lowered in this way and the potential balance over the entire part of the system is improved. The electrochromic element having the high reliability and neutral absorption spectral characteristics is obtd. The fully solid-state ND element which can be put into practicable use and has the high reliability is thus obtd.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-87816

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月12日

G 02 F 1/15

5 0 7  
5 0 67428-2H  
7428-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 光学変調素子

⑯ 特 願 平1-223275

⑰ 出 願 平1(1989)8月31日

⑱ 発 明 者 藤 原 良 治 神奈川県川崎市高津区下野毛770番地 キヤノン株式会社  
玉川事業所内

⑲ 発 明 者 河 手 信 一 神奈川県川崎市高津区下野毛770番地 キヤノン株式会社  
玉川事業所内

⑳ 発 明 者 貴 志 悦 朗 神奈川県川崎市高津区下野毛770番地 キヤノン株式会社  
玉川事業所内

㉑ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 吉田 勝 廣

日 月 年 田 重 吉

## 1. 発明の名称

光学変調素子

## 2. 特許請求の範囲

(1) 2つの透明電極間に第一エレクトロクロミック層、中間イオン伝導電子絶縁層及び第二エレクトロクロミック層を挟持した全固体可変ND素子において、上記第一エレクトロクロミック層がインジウム酸化物若しくは水酸化物からなり、且つ第二エレクトロクロミック層がインジウム酸化物にタングステン酸化物若しくはモリブデン酸化物がドーパされた混合酸化物からなることを特徴とする光学変調素子。

(2) 第二エレクトロクロミック層のドーパント酸化物の割合が1乃至10重量%である請求項1に記載の光学変調素子。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエレクトロクロミック素子、特にその

着色時の吸収スペクトル特性が可視光域においてニュートラル(ND)である全固体可変NDフィルターとして応用出来る光学変調素子に関する。

(従来の技術)

従来の全固体型エレクトロクロミック素子の一般的な構造例を第6図に示す。第6図に示すエレクトロクロミック素子は、透明な基板61の上に透明導電体膜よりなる第一電極62、第一エレクトロクロミック層63、誘電体膜からなるイオン伝導電子絶縁層64、第二エレクトロクロミック層65、第二電極66を順次積層してなるものである。

基板61は一般にガラス板によって形成されるが、これはガラス板に限らず、プラスチック板又はアクリル板等の無色透明な板ならばいずれの材料でもよく、又、その位置に関しても第一電極62の下に限らず、第二電極66の上にあってもよいし、目的に応じて(例えば、保護カバーとする等の目的で)両面に設けてもよい。

第一電極62及び第二電極66は、ITO膜

( $\text{In}_2\text{O}_3$ 、中に $\text{SnO}_2$ を混入したもの)やNESA膜( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )等で構成される。

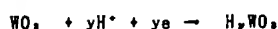
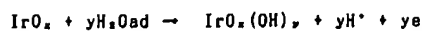
酸化着色性の第一エレクトロクロミック層を構成する物質としては $\text{NiO}_x$ 、 $\text{FeO}_x$ 、 $\text{CoO}_x$ 、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{PtO}_x$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{OsO}_3$ 等が挙げられる。尚、ここで添字“x”を用いている理由は、上記の物質は一般に不定比化合物で化学量論比からずれている為である。

イオン導電電子絶縁層64を構成する物質としては $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等が用いられる。

第一エレクトロクロミック層に対向する還元性の第5層を構成する物質としては $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{SnO}$ 等が挙げられる。この様な構成のエレクトロクロミック素子は、電極62、66間に電圧を印加することにより電気化学的反応が誘起され、着色、消色を行う。

例えば、第6図において、酸化発色層63を $\text{IrO}_x$ 、還元発色層65を $\text{WO}_3$ で構成し、酸化発色層3側をプラス(+)、還元発色層65側をマイ

ナス(-)に印加すると、 $\text{IrO}_x$ 及び $\text{WO}_3$ は夫々



(但し $\text{H}_2\text{Oad}$ は素子中に含まれる吸着水を示す)なる反応により、着色種 $\text{IrO}_x(\text{OH})_y \cdot \text{H}_y\text{WO}_3$ が生成して発色し、電界を逆転することにより上式と逆の反応が起こり消色するものと考えられる。

(発明が解決しようとしている問題点)

上記の様な構成において、酸化着色性物質として $\text{IrO}_x$ 、 $\text{NiO}_x$ 、 $\text{CoO}_x$ 等に代表される様に、着色時の吸収スペクトルがニュートラルなものが存在するが、還元着色性物質については今まで着色時の吸収スペクトルがニュートラルである物質が発見されず、例えば、還元着色性物質である $\text{WO}_3$ の熱処理等による非着色化による着色時のニュートラル化等での可変ND素子の提案が行われていた(特開昭62-203133号参照)。

しかしながら、上記提案の様な素子では系のインピーダンスが高くなってしまっており、系の電位バランスが崩れ着色濃度が低下したり、それを回避

する為素子に高電圧を印加することで寿命が短くなってしまふ等の問題点があった。

従って本発明の目的は、上述の問題を解決し、信頼性の高いニュートラルな吸収スペクトル特性を有するエレクトロクロミック素子を実現することで、従来実用化レベルまで達していなかった可変ND素子の実用化をはかることである。

(問題点を解決する為の手段)

上記目的は以下の本発明により達成される。

即ち、本発明は、2つの透明電極間に第一エレクトロクロミック層、中間イオン伝導電子絶縁層及び第二エレクトロクロミック層を挟持した全固体可変ND素子において、上記第一エレクトロクロミック層がインジウム酸化物若しくは水酸化物からなり、且つ第二エレクトロクロミック層がインジウム酸化物にタングステン酸化物若しくはモリブデン酸化物がドーパされた混合酸化物からなることを特徴とする光変調素子である。

(作 用)

本発明によれば、前記第一エレクトロクロミッ

ク層に着消色が可視光領域においてニュートラルな変化をする $\text{IrO}_x$ を用い、これに対向する第二エレクトロクロミック層に還元性電気化学反応(還元側で反応電流が流れる)をする低インピーダンスな混合酸化物を用いることにより、素子全体を低インピーダンス化し、且つ系全体の電位バランスが良好になり、結果として信頼性の高い可変ND素子を提供し、可変ND素子の実用化をより高めることが出来る。

(実施例)

本発明の光変調素子について実施例をもとに更に詳しく説明する。

#### 実施例1

第1図に本発明の光変調素子の構成を示す。厚さ1,000ÅのITO透明電極層12の形成されたガラス基板11を用意し、導電層12の上に高周波反応性スパッタリングにより膜厚30Åの $\text{IrO}_x$ 層、更に膜厚400Åの金属イリジウムを形成させ、これを0.01NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中で矩形波により陽極酸化して、1,200Åの酸化イリジ

ウム層13を形成させた。

続いて電子ビーム加熱法にて $Ta_2O_5$ 層14を8,000Å積層させ、更に $In_2O_3$ と $W_2O_6$ (1重量%乃至10重量%)との混合ペレットを蒸発源として $O_2$ の反応性イオンプレーティング法にて $In_2O_3$ と $W_2O_6$ との混合酸化物層15を1,500Å形成した後、同じく $O_2$ の反応性イオンプレーティング法でITO透明電極16を1,200Å形成して本発明の素子を作成した。

尚、混合酸化物層の組成はIMA及び蛍光X線分析で分析した。第2図は本混合酸化物膜のシート抵抗と光学的バンドギャップの組成比に対する関係である。

以上の様にして形成した各組成比の混合酸化物膜を用いた素子の駆動を行った結果、組成比( $W/In$ :at.%)1乃至10at.%を用いた素子は駆動電圧±1.5VでΔOD〜0.5に約500 msec.の応答で動作し、その吸収スペクトルは可視域でほぼニュートラルであった。第3図にそのときの応答特性を、第4図に透過率の波長特性を

示す。

#### 実施例2

実施例1の構成において、第1図15の層のみを $In_2O_3$ と $MoO_3$ (1重量%乃至10重量%)との混合ペレットを蒸発源として $O_2$ の反応性イオンプレーティング法にて混合酸化物層に代え、他の層は実施例1と同様な構成の本発明の素子を形成したところ、実施例1とほぼ同様に吸収スペクトルが可視域でニュートラルな特性を得た。

第5図は $Mo/In$ (at.%)1乃至10at.%のときの混合酸化物膜のシート抵抗と光学的バンドギャップの組成比に対する関係である。

#### (発明の効果)

以上説明した様に全固体可変ND素子の実現に、着消色が可視光領域において吸収スペクトルがニュートラルである $IrO_3$ を第一エレクトロクロミック層としたエレクトロクロミック素子を用い、これに対向する第二エレクトロクロミック層に還元性電気化学反応(還元側で反応電流が流れる)をする低インピーダンスな混合酸化物を用い

ることにより素子全体を低インピーダンス化し、且つ系全体の電位バランスを良好にすることで、実用化が大で信頼性の高い全固体ND素子を提供することが出来た。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の全固体可変ND光変調素子の構成図、

第2図及び第5図は本発明の混合酸化膜のシート抵抗と光学的バンドギャップの組成比に対する関係、

第3図は本発明の光変調素子の応答特性、

第4図は本発明の光変調素子の透過率の波長特性、

第6図は従来の全固体エレクトロクロミック素子の構成図である。

11、61:基板

12、62:第一透明電極

13、63:第一エレクトロクロミック層

14、64:イオン導電電子絶縁層

15:第二エレクトロクロミック層

16、66:第二透明電極

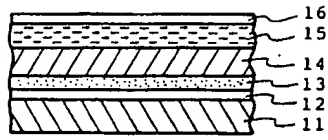
65:本発明の混合酸化物膜からなる第二エレクトロクロミック層

特許出願人 キヤノン株式会社

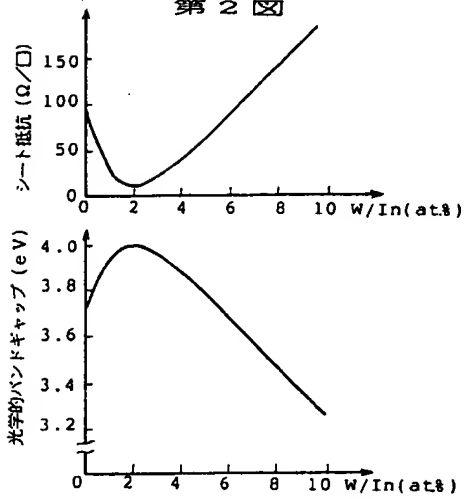
代理人 井理士 吉田 勝 広

特許  
第  
47  
号  
特  
許  
公  
報

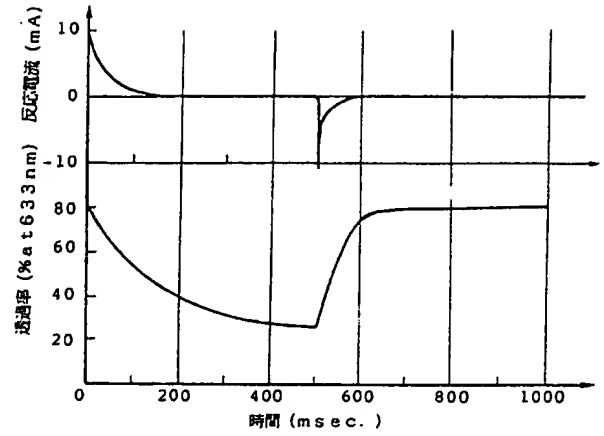
第1図



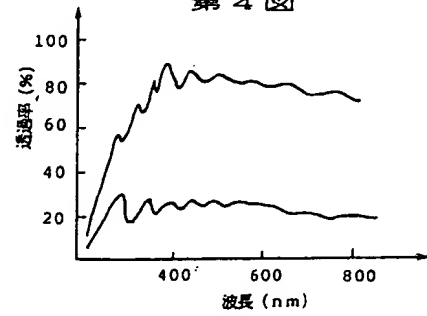
第2図



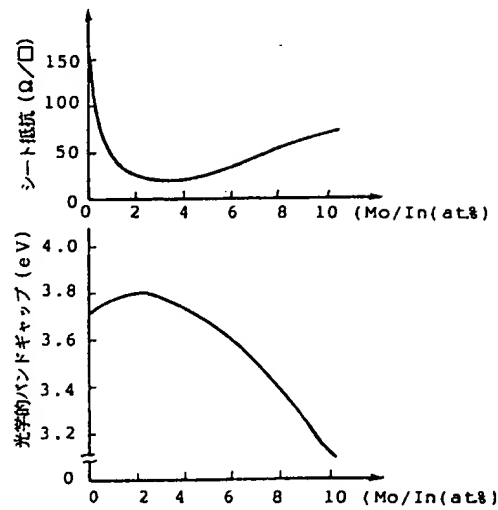
第3図



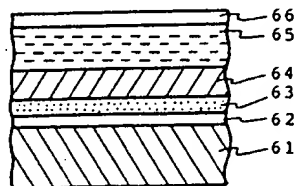
第4図



第5図



第6図



両極発色型エレクトロクロミック素子

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-87816

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 02 F 1/15

識別記号

5 0 7  
5 0 6

庁内整理番号

7428-2H  
7428-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)4月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 光学変調素子

⑯ 特 願 平1-223275

⑰ 出 願 平1(1989)8月31日

⑱ 発 明 者 藤 原 良 治 神奈川県川崎市高津区下野毛770番地 キヤノン株式会社  
玉川事業所内⑲ 発 明 者 河 手 信 一 神奈川県川崎市高津区下野毛770番地 キヤノン株式会社  
玉川事業所内⑳ 発 明 者 貴 志 悦 朗 神奈川県川崎市高津区下野毛770番地 キヤノン株式会社  
玉川事業所内

㉑ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 吉田 勝廣

日 月 年 日 時 分 秒

## 1. 発明の名称

光学変調素子

## 2. 特許請求の範囲

(1) 2つの透明電極間に第一エレクトロクロミック層、中間イオン伝導電子絶縁層及び第二エレクトロクロミック層を挟持した全固体可変ND素子において、上記第一エレクトロクロミック層がインジウム酸化物若しくは水酸化物からなり、且つ第二エレクトロクロミック層がインジウム酸化物にタングステン酸化物若しくはモリブデン酸化物がドーブされた混合酸化物からなることを特徴とする光学変調素子。

(2) 第二エレクトロクロミック層のドーパント酸化物の割合が1乃至10重量%である請求項1に記載の光学変調素子。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はエレクトロクロミック素子、特にその

着色時の吸収スペクトル特性が可視光域においてニュートラル(ND)である全固体可変NDフィルターとして応用出来る光学変調素子に関する。

(従来の技術)

従来の全固体型エレクトロクロミック素子の一般的な構造例を第6図に示す。第6図に示すエレクトロクロミック素子は、透明な基板61の上に透明導電体膜よりなる第一電極62、第一エレクトロクロミック層63、誘電体膜からなるイオン伝導電子絶縁層64、第二エレクトロクロミック層65、第二電極66を順次積層してなるものである。

基板61は一般にガラス板によって形成されるが、これはガラス板に限らず、プラスチック板又はアクリル板等の無色透明な板ならばいずれの材料でもよく、又、その位置に関しても第一電極62の下に限らず、第二電極66の上にあってもよいし、目的に応じて(例えば、保護カバーとする等の目的で)両面に設けてもよい。

第一電極62及び第二電極66は、ITO膜

( $\text{In}_2\text{O}_3$ 、中に $\text{SnO}_2$ を混入したもの)やNESA膜( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )等で構成される。

酸化着色性の第一エレクトロクロミック層を構成する物質としては $\text{NiO}_x$ 、 $\text{FeO}_x$ 、 $\text{CoO}_x$ 、 $\text{IrO}_x$ 、 $\text{PtO}_x$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{OsO}_3$ 等が挙げられる。尚、ここで添字“x”を用いている理由は、上記の物質は一般に不定比化合物で化学量論比からずれている為である。

イオン導電電子絶縁層64を構成する物質としては $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 等が用いられる。

第一エレクトロクロミック層に対向する還元性の第5層を構成する物質としては $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 等が挙げられる。この様な構成のエレクトロクロミック素子は、電極62、66間に電圧を印加することにより電気化学的反応が誘起され、着色、消色を行う。

例えば、第6図において、酸化発色層63を $\text{IrO}_x$ 、還元発色層65を $\text{WO}_3$ で構成し、酸化発色層3側をプラス(+)、還元発色層65側をマイ

ナス(-)に印加することで寿命が短くなってしまふ等の問題点があった。

従って本発明の目的は、上述の問題を解決し、信頼性の高いニートラルな吸収スペクトル特性を有するエレクトロクロミック素子を実現することで、従来実用化レベルまで達していなかった可変ND素子の実用化をはかることである。

(問題点を解決する為の手段)

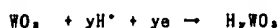
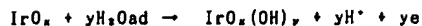
上記目的は以下の本発明により達成される。

即ち、本発明は、2つの透明電極間に第一エレクトロクロミック層、中間イオン伝導電子絶縁層及び第二エレクトロクロミック層を挟持した全固体可変ND素子において、上記第一エレクトロクロミック層がインジウム酸化物若しくは水酸化物からなり、且つ第二エレクトロクロミック層がインジウム酸化物にタングステン酸化物若しくはモリブデン酸化物がドーパされた混合酸化物からなることを特徴とする光変調素子である。

(作 用)

本発明によれば、前記第一エレクトロクロミッ

ナス(-)に印加すると、 $\text{IrO}_x$ 及び $\text{WO}_3$ は夫々



(但し $\text{H}_2\text{Oad}$ は素子中に含まれる吸着水を示す)なる反応により、着色種 $\text{IrO}_x(\text{OH})_y \cdot \text{H}_y\text{WO}_3$ が生成して発色し、電界を逆転することにより上式と逆の反応が起こり消色するものと考えられる。

(発明が解決しようとしている問題点)

上記の様な構成において、酸化着色性物質として $\text{IrO}_x$ 、 $\text{NiO}_x$ 、 $\text{CoO}_x$ 等に代表される様に、着色時の吸収スペクトルがニュートラルなものが存在するが、還元着色性物質については今まで着色時の吸収スペクトルがニュートラルである物質が発見されず、例えば、還元着色性物質である $\text{WO}_3$ の熱処理等による非着色化による着色時のニュートラル化等での可変ND素子の提案が行われていた(特開昭62-203133号参照)。

しかしながら、上記提案の様な素子では系のインピーダンスが高くなってしまつて、系の電位バランスが崩れ着色濃度が低下したり、それを回避

ク層に着消色が可視光領域においてニュートラルな変化をする $\text{IrO}_x$ を用い、これに対向する第二エレクトロクロミック層に還元性電気化学反応(還元側で反応電流が流れる)をする低インピーダンスな混合酸化物を用いることにより、素子全体を低インピーダンス化し、且つ系全体の電位バランスが良好になり、結果として信頼性の高い可変ND素子を提供し、可変ND素子の実用化をより高めることが出来る。

(実施例)

本発明の光変調素子について実施例をもとに更に詳しく説明する。

実施例1

第1図に本発明の光変調素子の構成を示す。厚さ1,000ÅのITO透明電極層12の形成されたガラス基板11を用意し、導電層12の上に高周波反応性スパッタリングにより膜厚30Åの $\text{IrO}_x$ 層、更に膜厚400Åの金属イリジウムを形成させ、これを0.01 $\text{NH}_4\text{SO}_4$ 水溶液中で矩形波により陽極酸化して、1,200Åの酸化イリジ



ウム層13を形成させた。

続いて電子ビーム加熱法にて $Ta_2O_5$ 層14を8,000Å積層させ、更に $In_2O_3$ と $W_2O_6$ (1重量%乃至10重量%)との混合ペレットを蒸発源として $O_2$ の反応性イオンプレーティング法にて $In_2O_3$ と $W_2O_6$ との混合酸化物層15を1,500Å形成した後、同じく $O_2$ の反応性イオンプレーティング法でITO透明電極16を1,200Å形成して本発明の素子を作成した。

尚、混合酸化物層の組成はIMA及び蛍光X線分析で分析した。第2図は本混合酸化物膜のシート抵抗と光学的バンドギャップの組成比に対する関係である。

以上の様にして形成した各組成比の混合酸化物膜を用いた素子の駆動を行った結果、組成比( $W/In$ :at.%)1乃至10at.%を用いた素子は駆動電圧±1.5VでΔOD〜0.5に約500 msec.の応答で動作し、その吸収スペクトルは可視域でほぼニュートラルであった。第3図にそのときの応答特性を、第4図に透過率の波長特性を

示す。

#### 実施例2

実施例1の構成において、第1図15の層のみを $In_2O_3$ と $MoO_3$ (1重量%乃至10重量%)との混合ペレットを蒸発源として $O_2$ の反応性イオンプレーティング法にて混合酸化物層に代え、他の層は実施例1と同様な構成の本発明の素子を形成したところ、実施例1とほぼ同様に吸収スペクトルが可視域でニュートラルな特性を得た。

第5図は $Mo/In$ (at.%)1乃至10at.%のときの混合酸化物膜のシート抵抗と光学的バンドギャップの組成比に対する関係である。

#### (発明の効果)

以上説明した様に全固体可変ND素子の実現に、着消色が可視光領域において吸収スペクトルがニュートラルである $IrO_3$ を第一エレクトロクロミック層としたエレクトロクロミック素子を用い、これに対向する第二エレクトロクロミック層に還元性電気化学反応(還元側で反応電流が流れる)をする低インピーダンスな混合酸化物を用い

ることにより素子全体を低インピーダンス化し、且つ系全体の電位バランスを良好にすることで、実用化が大で信頼性の高い全固体ND素子を提供することが出来た。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の全固体可変ND光変調素子の構成図、

第2図及び第5図は本発明の混合酸化膜のシート抵抗と光学的バンドギャップの組成比に対する関係、

第3図は本発明の光変調素子の応答特性、

第4図は本発明の光変調素子の透過率の波長特性、

第6図は従来の全固体エレクトロクロミック素子の構成図である。

11、61：基板

12、62：第一透明電極

13、63：第一エレクトロクロミック層

14、64：イオン導電電子絶縁層

15：第二エレクトロクロミック層

16、66：第二透明電極

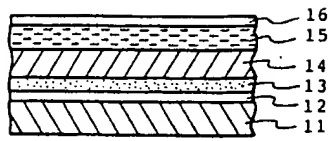
65：本発明の混合酸化物膜からなる第二エレクトロクロミック層

特許出願人 キヤノン株式会社

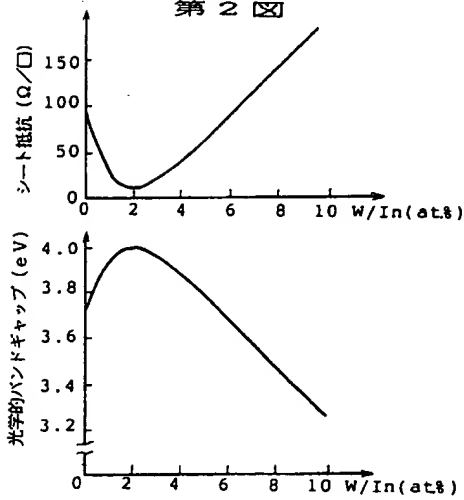
代理人 井理士 吉田 勝 広

特許  
事務所  
4755

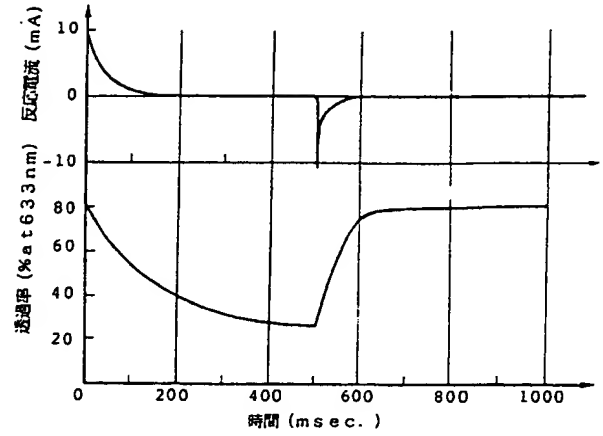
第1図



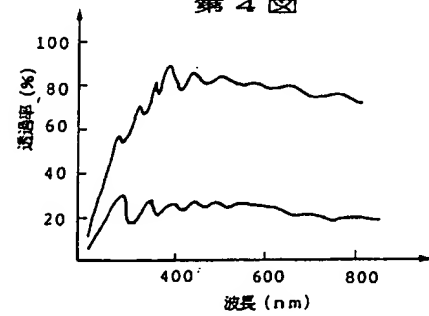
第2図



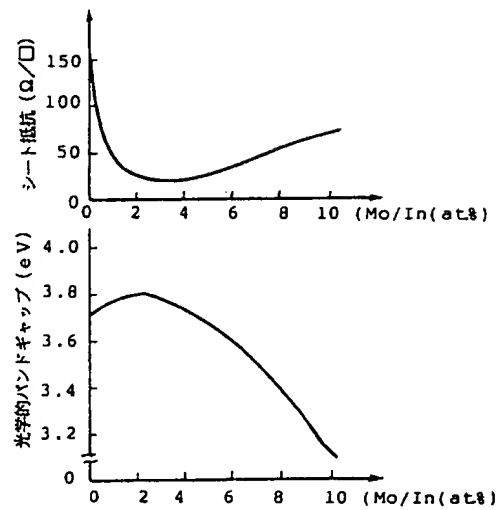
第3図



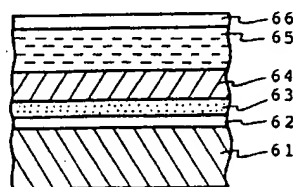
第4図



第5図



第6図



両極発色型エレクトロクロミック素子